

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-116743

⑤ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 昭和63年(1988)5月21日
 B 01 J 23/66 Z-7918-4G
 27/10 Z-6750-4G
 // C 07 D 301/10 7252-4C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 エチレンオキシド製造用銀触媒

⑯ 特 願 昭62-108099

⑰ 出 願 昭62(1987)5月1日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)5月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-104950

㉑ 発 明 者 野 尻 直 弘 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社中央研究所内
 ㉒ 発 明 者 酒 井 幸 雄 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社中央研究所内
 ㉓ 発 明 者 岩 倉 具 敦 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社中央研究所内
 ㉔ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エチレンオキシド製造用銀触媒

2. 特許請求の範囲

1. エチレンの酸化によるエチレンオキシドの製造用銀担持触媒であって、触媒成分として銀の他にカチオン成分として少なくともナトリウム、カリウム、ルビジウム及び／又はセシウムを含み、かつ

担体が主として α -アルミナよりなりその表面積が $0.6 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率が $20 \sim 50\%$ 、シリカ含量が $0.5 \sim 12 \text{ 重量}\%$ 、かつ表面積当りのシリカ含量(重量 $\% / \text{m}^2/\text{g}$)が $0.5 \sim 12$ 、好ましくは $1 \sim 8$ であって、ナトリウム含量が $0.08 \sim 2 \text{ 重量}\%$ であることを特徴とする触媒。

2. 触媒成分が、銀の他に、カチオン成分として、

(A) ナトリウムと、

(B) カリウム、ルビジウム及びセシウムの

少なくとも1種と、

を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエチレンオキシド製造用触媒。

3. 触媒成分が、銀の他にカチオン成分として、

(A) ナトリウムと、

(B) カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1種と、

(C) バリウム

を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエチレンオキシド製造用触媒。

4. カチオン成分の担持を水溶液の形で行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエチレンオキシド製造用触媒。

5. 銀及び／又はカチオン成分を含浸した担体の熱処理を $130 \sim 300^\circ\text{C}$ の過熱スチーム中で行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエチレンオキシド製造用触媒。

6. 担体が主として α -アルミナよりなり、その表面積が $0.6 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率が $20 \sim 50\%$ 、平均細孔径が $0.9 \sim 3.5 \mu$ でありシリカ(S

SiO_2 含量が1~12重量%で、且つナトリウム含量が0.08~2重量%(ナトリウムとしての重量%)で、しかも $\text{pKa}+4.8$ の指示薬によって検知しうる酸性を示す特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の触媒。

7. 担体が主として α -アルミナよりなり、その表面積が $0.6 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率が20~50%、平均細孔径が $0.9 \sim 3.5 \mu$ であり、シリカ(SiO_2)含量が1~12重量%で、且つナトリウム含量が0.1~1.5重量%(ナトリウムとしての重量%)で、しかも $\text{pKa}+4.8$ の指示薬によって検知しうる酸性を示す特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレンを気相酸化してエチレンオキシドを製造するための銀担持触媒に関する。全世界で数百万トンというオーダの多量生産されているエチレンオキシドを効率よく製造する為、触媒の改良の要請は強く、高選択性、長寿命の触媒の出現が望まれている。この為種々の方法が提案

成しうるエチレンオキシド触媒を得るには、触媒成分と担体との組合わせが重要であって、従来注目されていなかったある特定領域のシリカ含量、殊に特定領域のシリカおよびナトリウム含量をもつ担体を用い、これに触媒成分として銀とある特定のカチオン成分を組合せることにより目的を達することが出来た。特に触媒成分であるカチオン成分として添加するナトリウムの作用が特徴的であり、これにカリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1種を組合せ、さらに好ましくはバリウムをも組合せることにより最高の性能を発現させることができることが分った。かくして本発明は、殊に、

(1) エチレンの酸化によってエチレンオキシドを製造するための銀担持触媒であって、触媒成分として、銀の他に、カチオン成分として、少くとも、

(A) ナトリウムと、

(B) カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1種

されているが、主活性成分である銀とアルカリなどの添加物の組合せと、その配合比の最適化、これらを担持する担体の改良などがその主たるものである。後者は特に表面積を大きくすることにより銀の分散を良好にして低温での使用を可能にし、長寿命、高選択性を狙うのが一つの方向と思われる。しかし単に表面積を大きくするだけでは、拡散の影響、担体表面での副反応などにより所期の効果が得られず、工夫が必要である。

例えば特開昭56-89843号公開公報では、担体中のナトリウム成分が0.07重量%以下の低Na含量の α -アルミナ担体を選定することにより $0.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積の担体の使用を可能にし、これと5~25重量%の銀およびカリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれたアルカリ金属の少なくとも1種0.001~0.05グラム当量の組合せにより良好な触媒を得ている。

本発明者らも表面積の大きな担体の使用を中心として、実用に耐える高選択性、長寿命の触媒を鋭意探索した結果、高活性でしかも高選択性を達

を含み、かつ担体が主として α -アルミナよりなり、その表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率が20~50%、シリカ含量が0.5~12重量%、好ましくは1~12重量%で、かつ表面積当りのシリカ含量(重量%/ m^2/g)が0.5~12、好ましくは1~8であって、ナトリウム含量が0.08~2重量%、好ましくは0.1~1.5重量%であることを特徴とする触媒、

(2) 触媒成分であるカチオン成分として、

(A) ナトリウムと、

(B) カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1種、並びに

を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエチレンオキシド製造用触媒、

(3) 触媒成分であるカチオン成分として、

(A) ナトリウムと、

(B) カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1種

(C) バリウム

を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記

載のエチレンオキシド製造用触媒、

(4) 触媒成分であるカチオン成分の担体に対する担持を水溶液の形で行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエチレンオキシド製造用触媒、

(5) 銀及び/又はカチオン成分を含浸した担体の熱処理を130～300℃の過熱スチーム中で行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエチレンオキシド製造用触媒、等に関するものである。

本発明の触媒が高性能を示す理由は明確ではないが、1)本発明の担体には、X線回折実験により、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外に $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が生成していること、2)本発明の担体には、 $\text{pKa}+4.8$ の指示薬で検知し得る酸性があること(なお酸の測定法は昭和41年4月26日、産業図書株式会社発行、田部浩三及び竹下常一著「酸塩基触媒」第161頁以下に準拠している。3)本発明の担体に Na_2CO_3 を担持させた状態では酸性は消失し、逆に $\text{pKb}+7.1$ のプロモチモールブルーを染色

するアミン類などがその例で、中ではアンモニア、ピリジンやブチルアミンなどのモノアミン、エタノールアミンなどのアルカノールアミン、2～4個の炭素原子を持つアルキレンジアミン、ポリアミンが好ましい。特にエチレンジアミンと、1,3-プロパンジアミンの使用、殊にその混合使用が最適である。

担体に含浸するには銀化合物とアミンの水溶液の形とすることが最も現実的であるが、アルコールなどを加えた水性溶液も用い得る。最終的には触媒成分として5～25重量%の銀が担持されるように含浸液中の銀濃度を選定する。含浸操作は通常の方法で実施される。要すれば減圧、加熱、スプレー吹付けなどを併せ行なう。アミンは銀化合物を錯化するに必要な量(通常アミシ基2個が銀1原子に対応する)加える。通常当量より5～30%過剰に加えるのが安全である。

含浸後の熱処理は、銀が担体上に析出するに必要な温度と時間を選定して実施するが、担体上に銀ができるだけ均一に、微少な粒子で存在するよ

させる塩基性が生じること。

などが見出されており、本発明の触媒で使用する担体はシリカを含有すること、殊に特定領域のシリカとナトリウムを含有することによって、上記のとおり $\text{pKa}+4.8$ の指示薬で検知し得る酸性を発現し、この結果触媒成分としてアルカリ成分などのカチオン成分の添加によるその適度なコントロールとの相乗効果によって極めて高い触媒性能が発現されると推定される。

本発明の触媒の触媒成分である銀を形成するために使用される銀化合物は、アミンと水性溶液中で可溶な錯体を形成し、500℃以下、好ましくは300℃以下、より好ましくは260℃以下の温度で分解して銀を析出するものであればよい。その例は例えば酸化銀、硝酸銀、炭酸銀及び酢酸銀、蔞酸銀などの各種カルボン酸銀である。中でも蔞酸銀が好ましい。錯体形成剤としてのアミンは、上記銀化合物を水性溶液中で可溶化し得るものであれば如何なるものでもよい。ピリジン、アセトニトリル、アンモニア、1～6個の炭素より

うな条件を選ぶことが最も好ましい。一般的に高温、長時間は、析出した銀粒子の凝集を促進するので好ましくない。従がつて120℃～300℃に加熱した空気(又は窒素などの不活性ガス)又は過熱スチームを使用して5分から30分の短時間で焼成するのが好ましい方法である。上記の短時間の焼成は、触媒調製工程の時間短縮という観点からも好ましい。殊に過熱スチームを使用すると、担体上の銀の分布が均一になり、好ましい。

触媒成分としてのカチオン成分は、水性溶液中に可溶な化合物の形態で、可溶な濃度で加えられるのが好ましいが、一部不溶の状態になつていても構わない。そのような化合物の例として、硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、ハロゲン塩、水酸化物、亜硝酸塩、硫酸塩などの無機塩類、および例えば蟻酸塩などのカルボン酸塩が挙げられる。触媒成分として5ppm以上、0.1重量%以下、好ましくは7ppm以上、0.07重量%以下の、塩素、臭素又は弗素等のハロゲン、殊に塩素が含まれるようにカチオン成分のハロゲン塩が加えられることが

好ましい。カチオン成分は銀含浸溶液中に添加して担持(同時含浸)しても良く、又前含浸でも、後含浸でも構わない。しかし殊にナトリウムについては後含浸は不適当である。含浸液としては水溶液が好ましく、アルコールなどを含む溶液の使用は、安全性及び工程簡略化の観点からも勧められない。

触媒成分としてのナトリウムは、触媒中に50 ppm以上、1重量%以下の含有量となることが好ましく、シリカ含量によりその最適値は変化するが、有利には一般的に500~4,000 ppmが好適である。殊に炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムの形で付与するのがよい。

カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1種のアルカリ金属成分の触媒中の含有量は、10~2,000 ppmが好ましく、カリウムについては75~300 ppm、ルビジウムについては160~650 ppm、セシウムについては250~1000 ppmが好ましい。添加は同時含浸が最も好ましい。これらのものの一部又は全部が塩化物、

5 μ 未満の場合には良い結果を得られず、一方大きすぎると所定の表面積にならないので平均細孔径は好ましくは0.9~3.5 μ 、殊に好ましくは1~3 μ の間である。

担体中のシリカ(SiO_2)含量は、0.5~12重量%、特に1~12重量%、さらに好ましくは2~10重量%で、シリカを含有することにより担体の強度も高くなる(表面積当りのシリカ含量は、担体の表面積量の一つの指標になると考えられる。これがあまり小さいと表面積量が少なく所定の効果が現われず、一方余り大きくても酸量の増加にはつながらず、むしろ担体の表面積、強度の低下、細孔が不均一になるなどの悪い副次作用が生じてしまう。好ましいのは0.5~12重量%/ m^2/g 、より好ましくは1~8である)。

担体中にあらかじめ含有されているナトリウム含量に特に制限は無いが、本発明によれば担体中にシリカの他に、0.08~2重量%(ナトリウムとしての重量%)のナトリウムを含有させ、しかも $\text{pKa}+4.8$ の指示薬によって検知しうる酸性

臭化物又は那化物等のハロゲン化物、殊に塩化物の形で加えられるのが良い。バリウムは、触媒中に30~1,000 ppm、好ましくは40~650 ppm添加されているのが好ましく、硝酸塩、水酸化物などの形で添加するのが好適である。

触媒成分としてのカチオン成分を同時含浸以外の含浸で添加する場合には、110~200℃に加熱した過熱スチームで5分~30分間乾燥して担体上に担持するのが好ましい。これによりカチオン成分は担体上に均一に分散される。

担体の形状は、たとえば球状、ペレット状、リング状等に成型された、3~10 mm程度の大きさのものが好ましい。主成分が α -アルミナであるものが好適である。さらに担体の表面積は0.6~2 m^2/g 、好ましくは0.8~1.7 m^2/g であり、強度を維持して、かつこの表面積を保持し、含浸操作を容易にするために吸水率は20~50%、好ましくは25~45%であるのが有利である。0.1 μ 以下の細孔はエチレンオキシド生成に好ましくなく、平均細孔径が0.9 μ 未満、殊に0.

を示すものが、高活性且つ高選択率の触媒を形成するのに極めて有効であることが分かった。担体中のナトリウム含量は、殊に0.1~1.5重量%、就中0.12~1重量%(ナトリウムの重量%として)が好適である。

特開昭56-89843号に述べられているようにナトリウム含量を0.07重量%以下とすることは却て不利である。

本発明の触媒を用いてエチレンをエチレンオキシドに転換する反応は慣用操作法で実施できる。例えば、圧力は1~35 kg/cm^2 、温度は180~300℃、好ましくは200~260℃である。エチレンは1~40 vol%、酸素は1~20 vol%で、一般に希釈剤例えばメタンを一定割合例えば0~70 vol%で存在させることが好ましい。酸素は空気の形態でまたは工業用酸素として供給してよい。反応改変剤として例えば2塩化エチレンを加えることにより触媒中のホットスポットの形成を防止でき、かつ触媒の性能殊に選択性が大巾に改善される。添加量としては数ppm~数10 ppm

程度が好ましい。

次に実施例及び比較例をあげて本発明を説明する。

実施例1-3、比較例1

表1に示す SiO_2 含量及び Na 含量の異なる α -アルミナ担体(8 ϕ ×3 ϕ ×8mmのリング状、表面積1 m^2/g 、細孔容積0.4 ml/g 、平均細孔径1.9 μ 。)を使用して実施例1-3、比較例1の触媒を調製した。触媒の調製法は以下の通りである。 Na_2CO_3 13.2 g を水1 l に溶解し、担体1 kg を浸漬した。余分の液をしたたり落して切った後140℃の過熱スチームで15分乾燥した。

一方 AgNO_3 22.8 g と硝酸カリウム($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 13.5 g を各々1 l の水に溶解した後混合し、水浴中で60℃に加熱して硝酸銀の白色沈殿を得た。濾過後蒸留水により沈殿を洗浄して沈殿物中のカリウムを除いた。別に1,3-プロパンジアミン19.8 g とエチレンジアミン72.2 g を水に溶解して水溶液200 ml を調製し、水冷しながら上記硝酸銀沈殿に少量ずつ添加して硝酸銀

率 S_{Ag} を表1に示す。本発明触媒が、 SiO_2 含量の少ない比較例に対し活性、選択性共に優れていることが分る。又、 SiO_2 含量が12%のもの(実施例3)は、含量が3、6%のもの(実施例1,2)に較べ活性、選択性共にやや劣ることが分る。担体のX線回折の結果では、比較例1の担体からは α -アルミナの結晶のみが存在し、実施例の担体からは α -アルミナ以外に $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶が存在することが分った。

一方、 $\text{pK}_a+4.8$ のノチルレッドにより実施例の担体はトルエン溶液中で酸性色を呈し、 n -ブチルアミンによる滴定で1 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 程度の酸量があることが分ったが、比較例1の担体は酸性色を示さなかった。実施例の担体に Na_2CO_3 を前含浸し乾燥した担体は全く酸性色を示さず、 Na_2CO_3 の担持により担体の酸点がつぶされたことが明らかである。逆にこれは $\text{pK}_b+7.1$ のプロムチモールブルーを変色させ塩基性が生じたことが分った(Na 担持しない担体では塩基点は無かった)。

/アミン錯体溶液を調製した。これに水酸化バリウム0.065 g 、塩化セシウム0.720 g を溶解した水溶液40 ml を混合した後水を加えて378 ml に調整しロータリーエバポレーター中に移し、 Na_2CO_3 を含浸後乾燥した前記の担体全量を加えて回転下50℃にて含浸操作を実施した。含浸操作の初期に減圧し(100 mmHg)、常圧に戻して5分後に取出した。これを200℃の過熱スチームにて10分間、2 $\text{ml}/\text{秒}$ の流速で加熱して本発明の触媒を調製した。 Ag 、 Na 、 Ba 、 Cs 及び Cl の担持率はそれぞれ12%、0.2%、50 μg 、473 μg 及び126 μg であつた。

上記方法で調製した触媒を6-10 μm のシリカに砕きその3 ml を内径7.5 mm の調製反応管に充填し反応ガス(エチレン30 $\text{vol}\%$ 、酸素8 $\text{vol}\%$ 、塩化ビニル1.5 ppm 、残り窒素)を18 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の加圧下 $\text{SV}4,000\text{h}^{-1}$ で通過させた。1週間経過後の、酸素転化率が40%となるときの反応温度 T_{50} (℃、浴温)と酸素転化率が40%となるときのエチレン基準の酸化エチレンの選択

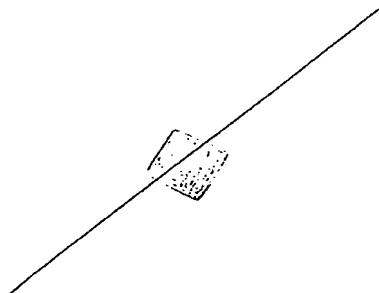
S_{Ag} (%)	32.1	31.9	31.6	30.3
T_{50} (℃)	213	213	217	217.5
担体中の Na 含量 (wt%)	0.20	0.20	0.20	0.015
表面積当 たりのシリカ 含量	3	6	12	0.3
担体中の SiO_2 含量 (wt%)	3	6	12	0.3
例	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1

表1

実施例4

実施例1の担体(SiO_2 含量3wt%、Na含量0.20wt%)を使用して下記の触媒を調製した。Ag、 NO_3 217gと硝酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 129gを各々1ℓの水に溶解した後混合し、水浴中で60℃に加熱して硝酸銀の白色沈澱を得た。濾過後蒸留水により沈澱を洗浄して沈澱物中のカリウムを除いた。別に1,3-プロパンジアミン18.9gとエチレンジアミン68.8gを水に溶解して水溶液200mlを調製し、氷冷しながら上記硝酸銀沈澱に少量ずつ添加して硝酸銀/アミン錯体溶液を調製した。これに塩化セシウム0.686gを溶解した水溶液40mlを混合した後水を加えて400mlに調整しロータリーエバポレーターに移し、実施例1の担体(Na_2CO_3)を担持していない)950gを加えて回転下50℃にて含浸した。含浸操作の初期に減圧(100mmHg)し、常圧に戻して5分後に金網のカゴに移し余分の液を取除き、さらに2時間放置して液切りを行なった。これを200℃の過熱スチームにて10分間、2

容積0.37ml/g、平均細孔径3.0μ)を使用し、カチオン成分の仕込量などを変えた以外は実施例1と同様にして触媒を調製した(カチオン成分の仕込量はこの触媒系で最適組成となるように決定した)。これらの触媒の組成を表2に示す。実施例1と全く同様にして反応を行なった結果も表2に示した。実施例1に較べ活性、選択性共に劣ることがわかる。またこの系では SiO_2 含有の効果は明らかでない。



μ/秒の流速で加熱して本発明の触媒を調製した。Ag、Cs、Clの担持率はそれぞれ12%、473ppm及び126ppmであった。この値は、含浸に使用して残留した含浸溶液中のAg、Cs、Clの濃度および触媒の気孔率から計算した担持率と一致した。

この触媒を6-10ノツシュに碎き、実施例1と全く同様にして反応を行なった。T₅₀は220℃、S₅₀は、81.2%であった。

実施例5

バリウムを加えない以外は実施例1と全く同様にして実施例5の触媒を調製した。Ag、Na、Cs及びClの担持率はそれぞれ12%、0.2%、473ppm及び126ppmであった。

実施例1と同様にして反応を行なった結果、T₅₀は217℃、S₅₀は81.8%であった。

比較例2-3

本発明の範囲外の表面積を持ち、表2に示す SiO_2 含量の異なるα-アルミナ担体(8φ×3φ×8mmのリング状、表面積0.44m²/g、細孔

表2

	担体	触媒組成			反応結果	
		Ag-Na-Cs-Ba-Cl wt% wt% ppm ppm ppm ppm	Na含量 wt%	表面積当りの シリカ含量	T ₅₀ ℃	S ₅₀ %
比較例2	4.4 wt%	12 0.4 158 50 42	0.20	10	222	80.0
比較例3	0.2 wt%	12 0.4 158 50 42	0.20	0.45	223	79.8

実施例6-9

表3に示す SiO_2 含量及びNa含量の異なる α -アルミナ担体(8 ϕ ×3 ϕ ×8mmのリング状、表面積1 m^2/g 、細孔容積0.36 ml/g 、平均細孔径2.1 μ)を使用する以外は実施例1と全く同様にして実施例6-9の触媒を調製した。Ag、Na、Ba、Cs及びClの担持率はそれぞれ12%、0.2%、50ppm、473ppm及び126ppmであった。

上記方法で調製した触媒を6-10メッシュに砕きその3 ml を内径7.5mmの鋼製反応管に充填し反応ガス(エチレン30vol%、酸素8.5vol%、炭酸ガス6vol%、塩化ビニル1.5ppm、残り窒素)を14.5 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の加圧下SV4,000 h^{-1} で通過させた。 T_{50} 、 S_{50} を表3に示す。 SiO_2 含量1~3%、Na含量0.12~1%の範囲ではほぼ同等の性能を示すが、 SiO_2 含量が0.6%では若干 S_{50} が低くなっていることが分る。

比較例4

SiO_2 含量0.3重量%、Na含量0.26重量

を行なった結果を表4に示す。Na含量の少ない比較例5の触媒が実施例10の触媒に対し活性が著しく低く、選択性も劣っていることが分る。

一方、比較例5の担体は、 $\text{pKa}+3.3$ のジメチルイエローによりトルエン溶液中で実施例4の担体よりも強い酸性色を呈した。両触媒の性能差が何によってもたらされるか必ずしも明らかではないが、担体の酸性の差が影響していることが考えられる。

表 3

例	担体中の SiO_2 含量 (wt%)	担体中の Na含量 (wt%)	T_{50} ℃	S_{50} %
実施例6	0.6	0.26	225	79.5
7	1.5	0.12	224	80.5
8	3	0.26	225	80.6
9	5.5	1.0	225	80.2
比較例4	0.3	0.26	220	77.7

の α -アルミナ担体(8 ϕ ×3 ϕ ×8mmのリング状、表面積1 m^2/g 、細孔容積0.36 ml/g 、平均細孔径2.0 μ)を使用する以外は実施例1と全く同様にして比較例4の触媒を調製した。Ag、Na、Ba、Cs及びClの担持率はそれぞれ12%、0.2%、50ppm、473ppm及び126ppmであった。

この触媒を実施例6と同様にして反応を行なった結果を表3に示す。実施例8の触媒に比較して活性は高いが選択性が大巾に低いことがわかる。

実施例10、比較例5

表4に示すNa含量の異なる α -アルミナ担体(8 ϕ ×3 ϕ ×8mmのリング状、表面積1.3 m^2/g 、細孔容積0.4 ml/g 、平均細孔径1.5 μ 、 SiO_2 3重量%)を使用する以外は実施例1と全く同様にして実施例10及び比較例5の触媒を調製した。Ag、Na、Ba、Cs及びClの担持率はそれぞれ12%、0.2%、50ppm、473ppm及び126ppmであった。

これらの触媒を実施例6と全く同様にして反応

表 4

例	担体中の SiO_2 含量 (wt%)	担体中の Na含量 (wt%)	T_{50} ℃	S_{50} %
実施例10	3	0.35	219	80.3
比較例5	3	0.05	229	79.3

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 小田島 平 吉
外1名



